# Untersuchungen in der Urazol-Reihe.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

**hohen philosophischen Fakultät**

der

**K. B. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen**

ACAD. LITTERAT. BIBL.

vorgelegt von

**Otto Limpach**
aus Höchst am Main.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juli 1910.

**Erlangen.**
K. B. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Junge & Sohn.
1910.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. Otto Fischer.
Dekan: Herr Geheimer Hofrat Professor Dr. A. Luchs.

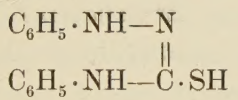
Meinem lieben Vater.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

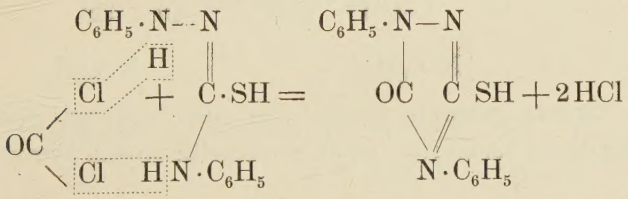
https://archive.org/details/IA41543502_0087

# Theoretischer Teil.

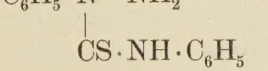
Vor einer Reihe von Jahren hat Marckwald[1]) bei der Einwirkung von Phosgen auf α-Diphenylthiosemikarbazid eine Verbindung vom Schmelzpunkt 219—221° erhalten. Da er dem Semikarbazid die Formel



zuschrieb, so deutete er den Reaktionsverlauf folgendermaßen



Diese Formel konnte jedoch nicht mehr aufrecht erhalten werden, nachdem Busch und Holzmann[2]) nachgewiesen hatten, daß das α-Diphenylthiosemikarbazid wie folgt konstituiert ist

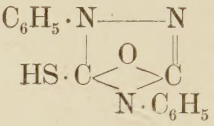


---

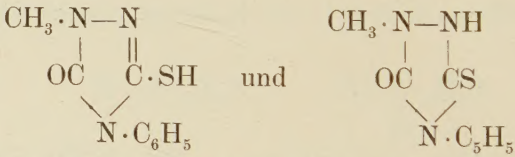
[1]) Ber. 25, 3103 (1892).

[2]) Ber. 34, 320 (1901).

Demgemäß erteilten sie dem Marckwald'schen Körper, da er Merkaptannatur besitzt, die Formel

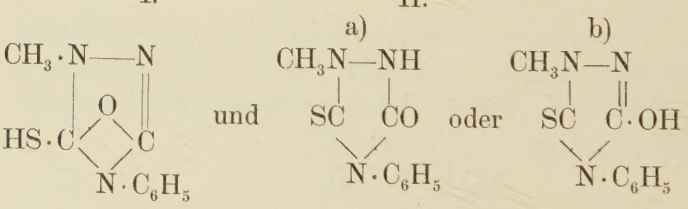


Nun hatten Marckwald und Sedlaczek[1]) bei der Einwirkung von Phosgen auf 2-Methyl-4-phenyl-thiosemikarbazid ein Urazol erhalten, das merkwürdigerweise in zwei Formen, einer labilen und einer stabilen, auftrat, und zwar lagerte sich die labile, niedrigschmelzende Verbindung bei Schmelztemperatur in die stabile, hochschmelzende um. Diesen Körpern wurde infolge der früheren irrtümlichen Auffassung der Konstitution des Methylphenylthiosemikarbazids folgende Formeln erteilt:



Später gelangte Busch[2]) zu einer anderen Erklärung dieser Isomerie, indem er dieselbe in den Formeln

I. II.



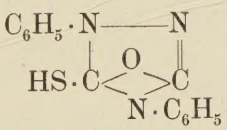
zum Ausdruck brachte.

---

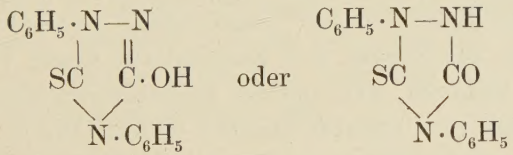
[1]) Ber. 29, 2920 (1896).

[2]) Ber. 35, 973 (1902).

Da nun in der Folgezeit von Busch und Opfermann[1]) aus einer Reihe von 1-Alphyl-4-Arylthiosemikarbaziden Urazole dargestellt wurden, die alle in einer niedrig- und einer hochschmelzenden Form auftraten, so lag die Vermutung nahe, daß auch bei dem Einwirkungsprodukt von Phosgen auf α-Diphenylthiosemikarbazid zwei Isomere existierten, obwohl, wie eben bemerkt, von Marckwald hier nur ein Körper vom Schmelzpunkt 219—221° erhalten worden war. Tatsächlich gelangten auch Busch und Reinhardt[2]) gelegentlich einer neueren Untersuchung bei der Einwirkung von Phosgen auf α-Diphenylthiosemikarbazid zu einer Verbindung vom Schmelzpunkt 139°, die beim Schmelzen in einen isomeren Körper vom Schmelzpunkt 219° überging, der sich mit dem Marckwaldschen identisch erwies. Seinem Verhalten nach wurde nun dem Urazol 139° die Formel



und dem hochschmelzenden die Formeln



zuerteilt.

Da die Reinhardt'sche Arbeit jedoch noch Zweifel bezüglich der Konstitution der beiden fraglichen Isomeren ließ, vor allen Dingen der Verlauf der Alky-

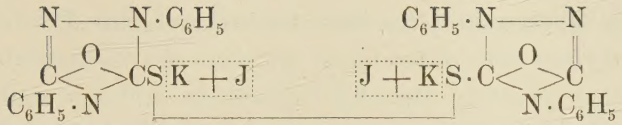
[1]) Ber. 37, 2333 (1904).

[2]) Diss. Erlangen 1906.

lierung und das Verhalten der alkalischen Lösungen gegen Jod nicht genügend geklärt schien, so nahm ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Busch das Studium dieser Verbindungen wieder auf, zumal der merkwürdige, ursprünglich als ein besonderer Fall von Tautomerisierung aufgefaßte Umlagerungsprozeß einen interessanten Einblick in intramolekulare Atombewegung zu versprechen schien.

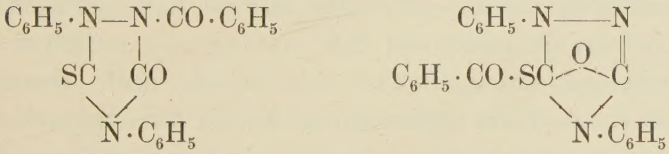
Was nun zunächst die Azidität der beiden Isomeren anbetrifft, so mußte nach den bisherigen Formeln die niedrigschmelzende Verbindung die stärker sauere sein, da sie ja die SH-Gruppe enthalten sollte. Nun zeigte aber neuerdings das Experiment, daß nicht dem niedrig-, sondern vielmehr dem hochschmelzenden Körper die höhere Azidität zukommt, indem sich letzterer im Gegensatz zum Isomeren in Natriumazetat löst. Bei diesem Verhalten, das auch zur Trennung der beiden Urazole benützt werden kann, war anzunehmen, daß die Thiolformel nicht der labilen, sondern der stabilen Form entspricht.

Diese Annahme findet eine wesentliche Stütze in dem Verhalten der beiden Isomeren bei der Oxydation. Das niedrigschmelzende Urazol erfährt in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid keine Veränderung, während sich aus der hochschmelzenden Form glatt das gelb gefärbte Disulfid bildet. Dieser Befund stand nicht im Einklang mit den Beobachtungen Reinhardts, der durch Jod in alkalischer Lösung ein Disulfid aus dem labilen Urazol erhalten haben will gemäß folgender Formel:



Da sich nun bei dieser Reaktion kein Jodat bildete (es kamen genau berechnete Mengen zur Verwendung), so schließt Reinhardt, daß nur Jodkalium und damit das Disulfid gebildet worden sei. Aus dem hochschmelzenden Urazol erhielt er ein Jodadditionsprodukt und unverändertes Ausgangsmaterial. Als ich nun diese Versuche nachprüfte, zeigte es sich, daß ein Irrtum Reinhardts vorliegen mußte, insofern die niedrigschmelzende Verbindung kein Disulfid, sondern ein Jodadditionsprodukt, die hochschmelzende zwar auch ein Jodadditionsprodukt lieferte, das aber nach seiner Farbe (orange) und seinem Schmelzpunkt (254°) zu schließen, ein Jodadditionsprodukt des Disulfids (gelb; Schmelzpunkt = 234°) zu sein scheint. Jedenfalls spricht auch die Oxydation der beiden Isomeren für die Thiolformel des hochschmelzenden.

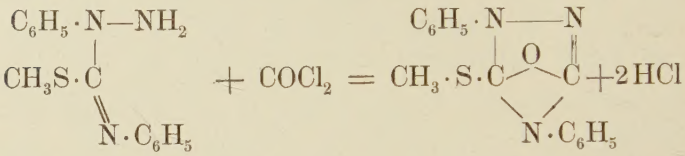
Eine weitere Bestätigung der neu gewonnenen Anschauung fand ich in dem Verhalten der Benzoylverbindung des hochschmelzenden Urazols, indem diese sich leicht verseifen ließ im Gegensatz zu der des Isomeren, welches Verhalten sich nur auf Grund folgender Formeln erklären läßt.



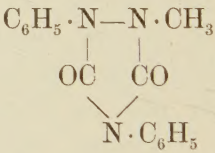
labiles Urazol stabiles Urazol

Etwas kompliziertere Verhältnisse liegen bei der Methylierung der fraglichen Verbindungen vor. Be-

reits Marckwald[1]) hat das hochschmelzende Produkt methyliert und dabei einen am Schwefel methylierten Körper erhalten. Dieselbe Verbindung erhielten später Busch und Holzmann[2]) aus dem Methyläther des $\alpha$-Diphenylthiosemikarbazids und Phosgen:



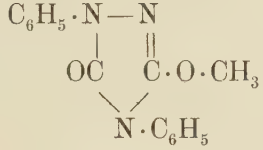
Auch Reinhardt hat diesen Körper durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz des hochschmelzenden Urazols erhalten. Bei der Darstellung des Methyläthers ist Vorsicht geboten, da derselbe sehr leicht Merkaptan abgibt und dann eine schwefelfreie Methylverbindung bildet. Diese wurde von Reinhardt bei verschiedenen Methylierungsversuchen angetroffen und erwies sich als identisch mit dem schon von Busch und Heinrichs[3]) auf anderem Wege gewonnenen 2-Methyl-1,4-diphenylurazol



vom Schmelzpunkt 134°. Auch ich stieß bei direkter Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Endoxytriazolthiol vom Schmelzpunkt 219° auf diese schwefelfreie Methylverbindung, wobei ich jedoch noch einen zweiten ebenfalls schwefelfreien Körper vom Schmelz-

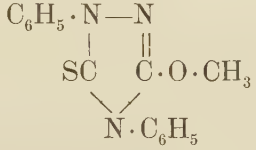
[1]) Ber. 25, 3111 (1892).
[2]) Ber. 34, 340 (1901).
[3]) Ber. 34, 2337 (1901).

punkt 110—111° isolieren konnte, dem vermutlich die Formel



zukommt.

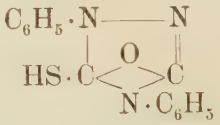
Bei der Methylierung des niedrigschmelzenden Urazols vom Schmelzpunkt 139° gewann Reinhardt stets ein gelbes Öl, das er nicht weiter untersuchte. Als ich nun auf das Silbersalz Jodmethyl einwirken ließ, erhielt ich zwar in der Hauptmenge auch ein zähes, braungelbes Öl, daneben aber auch weiße Kristalle, die den schwefelhaltigen Methyläther



vom Schmelzpunkt 92° darstellten. Für die hier angegebene Stellung der Methylgruppe spricht die Tatsache, daß im Zeisel'schen Apparat in siedender Jodwasserstoffsäure Jodmethyl abgespalten wurde; allerdings ist zu berücksichtigen, daß diese Probe nach den Untersuchungen von M. Busch[1]) nicht zuverlässig ist. Auch konnte bei obigem Körper Abspaltung von Methylmerkaptan nicht beobachtet werden, während bei der Behandlung des gelben Öles mit Alkali Merkaptan entwich, wofür ich keine andere Erklärung zu geben vermag, als daß die Thionverbindung schon einen gewissen Prozentsatz an Thiol enthalten, bezw. partielle Umlagerung erfahren hat.

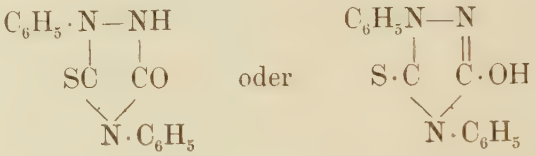
[1]) Ber. **35**, 1565 (1902).

Jedenfalls geht aus Vorstehendem unzweifelhaft hervor, daß die Thiolformel dem hochschmelzenden Urazol zukommen muß, und es wurde deshalb für diesen Körper die Konstitution eines 1,4-Diphenyl-3,5-endoxy-5-thiols

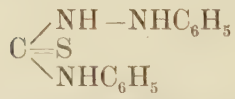


festgelegt.

Nun lag es nahe, dem niedrigschmelzenden Urazol die Formel

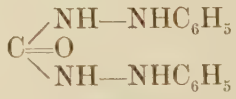


zu geben. Beide Formeln vermögen jedoch die von mir neuerdings konstatierte große Reaktionsfähigkeit gegen Phenylhydrazin und Aminbasen nicht zu erklären. Es zeigte sich nämlich, daß durch Phenylhydrazin im Wasserbad glatt eine Aufspaltung in



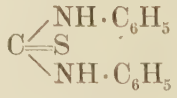
β-Diphenylthiosemikarbazid

und



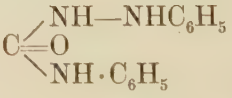
Diphenylkarbazid

eintritt. Durch Anilin erfolgt eine ganz analoge Zerlegung in



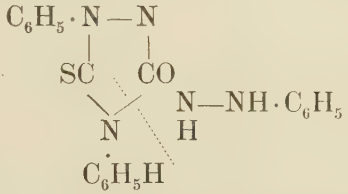
Thiokarbanilid

und



β-Diphenylsemikarbazid

Der Verlauf dieser Reaktion ließ vermuten, daß zunächst in dieser Weise

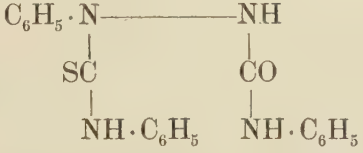


Spaltung und Addition eines Moleküls Phenylhydrazin bezw. Aminbase erfolgt. Der nun gebildete Diharnstoff ist jedoch nicht beständig, sondern spaltet sofort Phenylsenföl ab, das dann wieder mit einem weiteren Molekül der Base in Reaktion tritt.

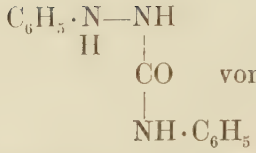
Merkwürdigerweise zeigte Ammoniak nicht diese Einwirkung, selbst nicht im Rohr bei 100°.

Die Annahme der intermediären Bildung eines Diharnstoffs mit nachfolgender Senfölabspaltung führte mich nun zu einer vergleichenden Untersuchung über das Verhalten von Diharnstoffen der Form

Zunächst ließ ich Phenylcyanat auf $\alpha$-Diphenylthiosemikarbazid einwirken und erhielt, wie erwartet, ein Reaktionsprodukt der Formel

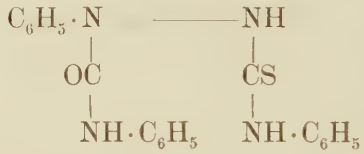


Wurde diese Verbindung in Eisessig oder auch nur in Alkohol gekocht, so spaltete sie glatt Phenylsenföl ab und es resultierte $\beta$-Diphenylsemikarbazid.



vom Schmelzpunkt 177°.

Durch Einwirkung von Phenylcyanat auf β-Diphenylthiosemikarbazid erhielt ich einen Körper, der sich mit dem von Busch und Frey[1]) aus α-Diphenylsemikarbazid und Phenylsenföl erhaltenen 1-Karbanilido-1,4-diphenylthiosemikarbazid

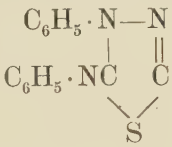


identisch erwies. Alle Versuche, auch aus diesem Körper Phenylsenföl abzuspalten, schlugen fehl. Es scheint also der Senfölrest nur am α-Stickstoff so locker gebunden zu sein, was auch im besten Einklang mit der Tatsache steht, daß er aus dieser so leicht in die β-Stellung wandert. Der Cyanatrest zeigt kein analoges Verhalten, wenigstens konnte ich im letztgenannten Diharnstoff keine Abspaltung zuwege bringen.

Es wurde nun versucht, einen Diharnstoff mit zwei Senfölresten darzustellen. Zu diesem Zwecke ließ ich Phenylsenföl auf α-Diphenylthiosemikarbazid einwirken. Es zeigte sich jedoch, daß bei dieser Reaktion hauptsächlich β-Semikarbazid entstanden war neben einer geringen Menge eines Körpers vom Schmelzpunkt 156°, der sich als identisch erwies mit dem zuerst von Freund[2]) aus β-Diphenylthiosemikarbazid und

[1]) Ber. **36**, 1368 (1903).
[2]) Ber. **26**, 2873 (1893).

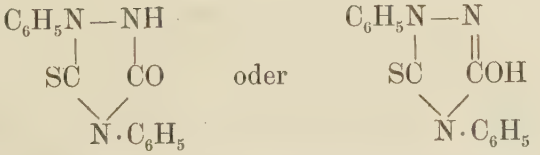
Isocyanphenylchlorid dargestellten Phenyl-anilidothiobiazolonanil von der Formel



Schmp. 156°.

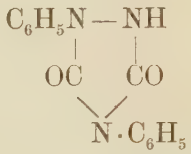
Der Reaktionsverlauf war also wohl der, daß zunächst am $\beta$-Stickstoff Senföl addiert wurde. Dadurch wurde der Senfölrest am $\alpha$-Stickstoff labil und die Wärmezufuhr (siedendes Wasserbad) bewirkte als primäre rasch verlaufende Reaktion die Abspaltung dieses Senfölrestes, während ein kleiner Teil des intermediär entstandenen Dithioharnstoffs unter $H_2S$-Entwicklung in das Thiobiazol überging. Durch Steigern der Temperatur auf 140—150° wurde rasch alles Semikarbazid unter stürmischer $H_2S$-Entwicklung in das Thiobiazol übergeführt. Dieselbe Reaktion erhielt ich naturgemäß auch bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf $\beta$-Diphenylthiosemikarbazid.

Die letztgenannten Versuche ergeben also eine wesentliche Stütze für die Annahme einer Diharnstoffbildung bei der Einwirkung der Basen auf unseren fraglichen Körper vom Schmelzpunkt 139°. Wenn nun die für diese Verbindung angenommene Triazolform

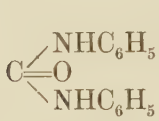


richtig war, dann mußten auch andere analog gebaute Urazole diese Reaktionsfähigkeit gegen Aminbasen zeigen. Es ergab sich jedoch, daß zwar die von mir

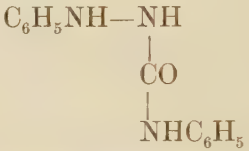
untersuchten Urazole auch durch Anilin und Phenylhydrazin in derselben Weise wie unsere fragliche Verbindung aufzuspalten sind, indem z. B. aus Diphenylurazol



und Anilin die entsprechenden Körper



und

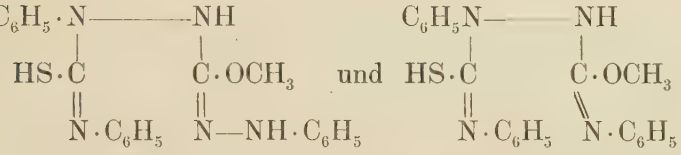


Diphenylharnstoff  $\beta$-Diphenylsemikarbazid

entstanden, daß aber trotz des vermutlich ganz analogen Baues dieser Verbindungen die Reaktionsfähigkeit gegen die Aminbasen in keinem Falle auch nur annähernd so groß war wie bei unserer fraglichen Verbindung vom Schmelzpunkt 139°. Denn die Aufspaltung trat erst bei hoher Temperatur (durchschnittlich zwischen 150 und 200°) ein, und selbst dann fiel nur ein ganz geringer Teil des Triazols der Spaltung anheim. Auch unser hochschmelzendes Isomere erwies sich bei dieser Gelegenheit durch seine große Widerstandsfähigkeit als typisches Urazol, indem es selbst durch stundenlanges Sieden in Anilin keine nennenswerte Veränderung erlitt.

Eine weitere auffallende Eigenschaft zeigte der fragliche Körper vom Schmelzpunkt 139° im Verhalten seines Methyläthers gegen Phenylhydrazin und Anilin. Wurde nämlich der schon oben erwähnte Äther vom Schmelzpunkt 92° mit einer der Basen zusammen-

gebracht, so resultierten im siedenden Wasserbade — mit Phenylhydrazin schon bei gewöhnlicher Temperatur — in glatter Reaktion Additionsprodukte wahrscheinlich von der Formel

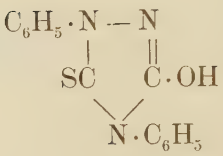


Diese Körper mußten nun nach dem oben Ausgeführten leicht Senföl abspalten. Tatsächlich tritt dies auch bei dem Anilinadditionsprodukt beim Erhitzen auf 130—140° ein. Es lag nun nahe, auch eine Methylverbindung eines wirklichen Urazols in seinem Verhalten gegen Aminbasen zu prüfen. Ein diesbezüglicher Versuch mit dem methylierten Diphenylurazol[1]) vom Schmelzpunkt 134° ergab vollständige Indifferenz gegen Phenylhydrazin.

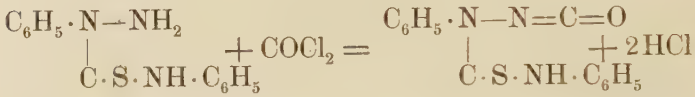
Ein weiterer wichtiger Punkt zur Beurteilung der Konstitution von Körper 139° ist seine Basizität. Durch Lösen in Chloroform und Einleiten von Chlorwasserstoffgas erhält man in guter Ausbeute das salzsaure Salz. Dieselbe Basizität zeigt auch der schon mehrmals erwähnte Methyläther vom Schmelzpunkt 92°. Im Gegensatz dazu konnte weder bei dem hochschmelzenden Isomeren noch bei sonst einem der wirklichen Urazole basische Natur erkannt werden.

Aus den vorliegenden Tatsachen zog ich nun den Schluß, daß unser fraglicher Körper nicht wohl ein Urazol der Formel

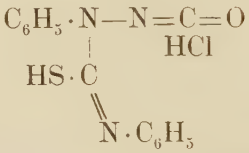
[1]) Ber. 34, 2336 und 35, 1562.



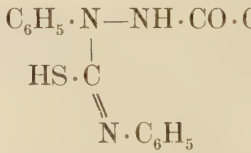
sein kann, vielmehr ließ das merkwürdige Verhalten gegen Aminbasen zunächst vermuten, daß überhaupt kein Ring, sondern vielleicht eine Karbonylverbindung des Semikarbazids vorliege, d. h. die Verbindung vom Schmelzpunkt 139° folgendermaßen entstanden sei:



Damit würde vor allem die große Reaktionsfähigkeit in Einklang stehen. Auch die Basizität ließe sich dadurch erklären, indem mit Salzsäure entweder ein chlorwasserstoffsaures Salz der Formel



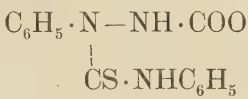
oder ein Säurechlorid folgender Konstitution entstehen würde[1]):



Gegen eine derartige offene Karbonylformel spricht aber vor allem die auffallende Beständigkeit des Körpers 139° in Lösung speziell in Alkohol und sogar

[1]) Vgl. Acree, Ber. 36, 3154 (1903).

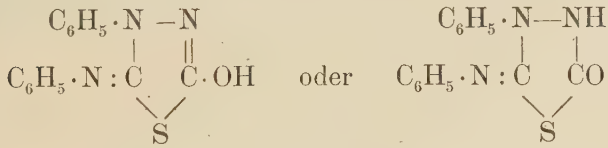
in Alkali, indem unter solchen Bedingungen Urethane, d. h. hier Karbazinsäureester der Formel



bezw. unter Abspaltung von Kohlensäure das Ausgangsmaterial $\alpha$-Diphenylthiosemikarbazid entstehen sollten.

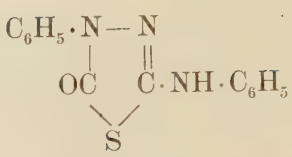
Vollends unwahrscheinlich wurde mir die Formel, als ich die interessante Tatsache feststellen konnte, daß sich die Methylverbindung vom Schmelzpunkt 92° durch Quecksilberoxyd in siedendem Alkohol nicht entschwefeln ließ, was bei einem Thioharnstoff oder überhaupt bei Gegenwart einer Thiokarbonylgruppe

unbedingt zu erwarten war. Diese wichtige Beobachtung spricht dafür, daß der Schwefel im Ring gebunden sein, also folgende Konstitution vorliegen sollte:



Ganz analog gebaute Thiobiazole sind nun bereits durch Freund[1]) bekannt. Es müßte also unser Körper 139° ähnliche Eigenschaften besitzen wie z. B. das von Freund (l. c.) dargestellte Phenyl-anilido-thiobiazolon von der Formel

[1]) Freund und Goldsmith, Ber. 21, 2466, bezüglich der Konstitution vgl. Freund und Kuh, Ber. 23, 2821 (1890); siehe ferner W. Marckwald, Ber. 25, 3109 (1892).

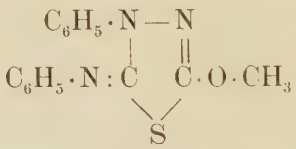


Die letztere Verbindung entsteht aus dem $\beta$-Diphenylthiosemikarbazid und Phosgen; eine Entschwefelung mit Quecksilberoxyd läßt sich ebenfalls nicht durchführen, wie im Gegensatz zu M. Freund auch W. Marckwald[1]) bereits konstatiert hat. Die Bildung eines salzsauren Salzes konnte nicht festgestellt werden, insofern die absolut ätherische Lösung des Freundschen Körpers mit alkoholischer Salzsäure keine Trübung gibt.

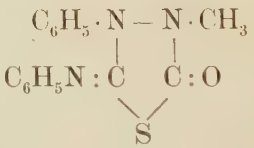
Nun galt es zu prüfen, ob sich die Thiobiazolformel mit den Eigenschaften unserer fraglichen Verbindung in Einklang bringen läßt.

Aus der Formel geht ohne weiteres hervor, daß die Verbindung sauer sein muß und nicht in der Merkaptanform reagieren kann.

Was die Methylierung anbelangt, so stimmt die Bildung eines Sauerstoffäthers vollständig mit der Formel



überein, die auch nicht die Bildung eines isomeren Stickstoffäthers

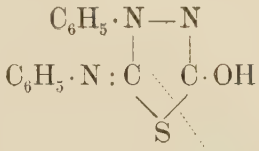


[1]) Ber. 25, 3109 (1892).

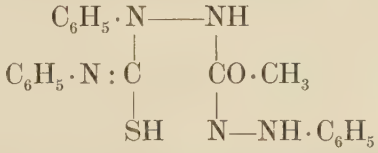
ausschließt, der möglicherweise in dem oben erwähnten gelben Öle enthalten ist. Freilich muß dieses Öl, wie durch Bildung von Methylmerkaptan nachgewiesen wurde, auch einen am Schwefel methylierten Körper enthalten, doch beruht dessen Bildung, wie oben bemerkt, wahrscheinlich auf einer Zersetzung oder partiellen Umlagerung des Produktes 139°.

Vollkommen im Einklang mit der Biazolformel steht die erwähnte Beständigkeit der fraglichen Verbindung in Lösungen.

Auffallen muß ihre Reaktionsfähigkeit gegen Amine und Phenylhydrazin. Die Natur der Reaktionsprodukte zeigt aber, daß eine Aufspaltung in folgender Weise eingetreten sein muß



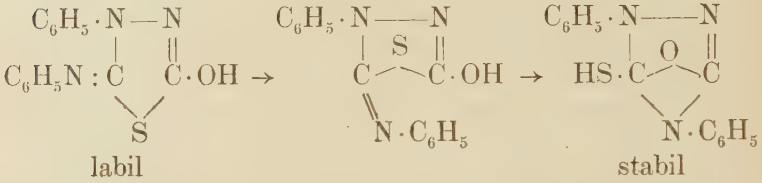
Dies bestätigt das Verhalten der Methylverbindung 92° gegen Phenylhydrazin. Das dabei resultierende Additionsprodukt müßte folgende Formel haben



Tatsächlich hat dieses Produkt saure Eigenschaften und bildet mit Jodmethyl in alkalischer Lösung einen am Schwefel methylierten Körper.

Was nun zum Schluß die Umlagerung der Verbindung vom Schmelzpunkt 139° in das hochschmelzende Isomere vom Schmelzpunkt 219° anbelangt, so habe ich im Vorausgehenden nachgewiesen, daß das letztere

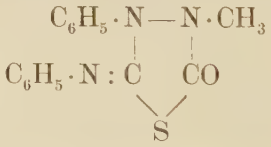
ein Triazolon ist, weshalb wir hier vermutlich den interessanten Übergang eines Biazolons in ein Triazolon vor uns haben. Dieser Übergang müßte sich folgendermaßen vollziehen:



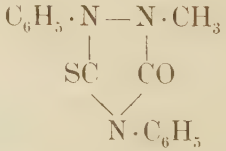

Weitere Untersuchungen, die bereits im Gange sind, werden hoffentlich vollkommenen Aufschluß über die Konstitution der Verbindung vom Schmelzpunkt 139° erbringen.

---

Nachschrift: Die Weiterführung vorliegender Untersuchung, die im Laufe des Sommersemesters zum Abschluß gelangte, hat einstweilen ergeben, daß die fragliche Methylverbindung vom Schmelzpunkt 92° das Methyl am Stickstoff trägt und ihr aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel



zukommt; ferner kann diese Verbindung leicht in das isomere Thiourazol



umgewandelt werden.

# Experimenteller Teil.

### Prüfung der Azidität der beiden Isomeren.

Die bei der Einwirkung von Phosgen auf $\alpha$-Diphenylthiosemikarbazid entstehenden isomeren Verbindungen vom Schmelzpunkt 139° und 219° besitzen beide saure Eigenschaften. Um nun zu prüfen, welcher der beiden Körper der stärker sauere ist, wurden durch Umkristallisieren gereinigte Proben mit Natriumkarbonat, Natriumbikarbonat und Natriumazetat behandelt:

| Prod. 139° wurde durch | Prod. 219° wurde durch |
|---|---|
| $Na_2CO_3$: gelöst, | $Na_2CO_3$: glatt gelöst, |
| $NaHCO_3$: nach und nach gelöst, | $NaHCO_3$: ziemlich glatt gelöst, |
| $NaOOCCH_3$: nicht gelöst. | $NaOOCCH_3$: gelöst. |

Der Versuch zeigte also, daß das hochschmelzende Produkt stärker sauer ist als das niedrigschmelzende.

### Darstellung und Trennung der beiden Isomeren.

Da die bisherige Darstellungsmethode der beiden Isomeren ziemlich umständlich war und keine befriedigenden Ausbeuten ergab, so wurde versucht, durch veränderte Bedingungen in möglichst einfacher Operation zu besseren Ausbeuten zu gelangen. Es wurde dabei immer so verfahren, daß nach der Ein-

wirkung von Phosgen (geringer Überschuß) auf α-Diphenylthiosemikarbazid die Reaktionsflüssigkeit mit der entsprechenden Menge 5%iger Natronlauge ausgeschüttelt und dann die möglichst von Benzol befreite Lösung zuerst mit Essigsäure und dann mit Salzsäure versetzt wurde. Auf diese Weise wurde eine quantitative Trennung der beiden Isomeren ermöglicht. Ausgegangen wurde immer von 5 g α-Diphenylthiosemikarbazid.

Bei kurzer Einwirkung von Phosgen (1 Minute):

| | | |
|---|---|---|
| Ausbeute: | 139° | 1,6 g |
| | 219° | 0,2 g |
| | Summa | 1,8 g. |

In 100 ccm trockenem Benzol in der Wärme gelöst; in die lauwarme Lösung Phosgen, $^1/_2$ Stunde in der Schüttelmaschine:

| | | |
|---|---|---|
| Ausbeute: | 139° | 1,7 g |
| | 219° | 0,1 g |
| | Summa | 1,8 g. |

In 100 ccm Benzol bei gewöhnlicher Temperatur 7 Stunden in der Schüttelmaschine:

| | | |
|---|---|---|
| Ausbeute: | 139° | 2,3 g |
| | 219° | 0,2 g |
| | Summa | 2,5 g. |

In 100 ccm Benzol in der Kälte, 24 Stunden stehen lassen, $^1/_2$ Stunde geschüttelt:

| | | |
|---|---|---|
| Ausbeute: | 139° | 1,9 g |
| | 219° | 0,15 g |
| | Summa | 2,05 g. |

Es zeigte sich also, daß bei zu langer Einwirkung des Phosgens die Ausbeute verringert wurde.

In 100 ccm trockenem Chloroform, $^1/_4$ Stunde in der Schüttelmaschine:

| | | |
|---|---|---|
| Ausbeute: | 139° | 2,1 g |
| | 219° | 0,15 g |
| | Summa | 2,25 g. |

In 100 ccm Benzol, 5 g Pyridin, 1 Stunde in der Schüttelmaschine:

| | | |
|---|---|---|
| Ausbeute: | 139° | 0,8 g |
| | 219° | 0,4 g |
| | Summa | 1,2 g. |

In 100 ccm Benzol, dazu 5 g zerstoßenes NaOH $1^1/_2$ Stunden in der Schüttelmaschine:

Ausbeute (gesamt): 2 g.

Schließlich wurden einige Versuche bei höherer Temperatur angestellt, welche zeigten, daß man ohne Gefahr, d. h. ohne daß eine Umlagerung des niedrig schmelzenden Isomeren in höherem Maße erfolgt, die Temperatur der Benzollösung auf 50°—60° steigern kann und hierbei der Reaktionsverlauf sich am günstigsten gestaltet.

Man stellt deshalb die niedrig schmelzende Verbindung am besten auf folgende Weise dar:

50 g α-Diphenylthiosemikarbazid werden in etwa 1,7 l trockenem heißem Benzol gelöst und bei 50°—60° C ein ziemlich großen Überschuß von Phosgen (120 g einer 20%igen Lösung in Toluol) auf einmal zugegeben und sofort tüchtig geschüttelt. In reichlicher Menge scheidet sich das weiße Reaktionsprodukt ab, wobei Ströme von HCl entweichen. Der Flüssigkeit, die etwa 20 Minuten bei 50°—60° geschüttelt worden ist, entzieht man nach dem Abkühlen die beiden isomeren

Körper durch Behandeln mit der berechneten Menge 5%iger Natronlauge im Scheidetrichter und säuert die wässerige möglichst von Benzol befreite Lösung unter guter Kühlung mit Essigsäure an, wodurch das labile Isomere abgeschieden wird. Nach kurzer Zeit saugt man ab und fällt nun im Filtrat das gleichzeitig entstandene hochschmelzende Produkt mit Salzsäure.

Die Ausbeute beträgt unter vorstehenden Bedingungen 38 g der labilen und etwa 1,5 g der stabilen Verbindung; erstere fällt immer als mehr oder weniger gelblicher kristallisierter Niederschlag an, der beim Trocknen jedoch diese Färbung verliert und dann schwach grau erscheint. In der Benzollösung findet man Phenylanilido-thiobiazolon von Freund vermengt mit β-Diphenylthiosemikarbazid.

Das α-Diphenylthiosemikarbazid, das bei all diesen Versuchen verwandt wurde, war nach Busch[1]) aus Phenylhydrazin und Phenylsenföl in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt worden. Die Reinheit dieses Produktes war dadurch geprüft worden, daß es mit salzsaurem Alkohol (4 Teile Alkohol und 1 Teil alkoholischer Salzsäure) behandelt wurde. Wird hierbei mit einiger Vorsicht in bezug auf die Temperatur gearbeitet, so wird die α-Verbindung nicht umgelagert, sondern geht als Chlorhydrat in Lösung, während die als Verunreinigung vorhandene β-Verbindung ungelöst zurückbleibt. Die α-Verbindung kann aus dem Filtrat durch Zusatz von Wasser und Natriumazetat zurückerhalten werden. In vorliegendem Falle zeigte es sich nun, daß das α-Diphenylthiosemikarbazid mit nur minimaler Menge β-Diphenylthiosemikarbazid

[1]) Ber. 42, 4600 (1909).

verunreinigt war. Bei dieser Gelegenheit wurde auch das

**Salzsaure Salz des α-Diphenylthiosemikarbazids,**

das bereits in der Abhandlung von Busch und Holzmann[2]) erwähnt worden ist, rein dargestellt und analysiert. Das Salz erhält man vollkommen rein, wenn man die α-Verbindung in warmem Benzol löst, abkühlt, dann $^1/_3$ Volumen absoluten Alkohols und alkoholischer Salzsäure in geringem Überschuß hinzufügt. Es kristallisiert dann das salzsaure Salz in Drusen aus, die unter dem Mikroskop als Haufwerke von derben, blättrigen Kristallen erscheinen. Das Salz löst sich ziemlich leicht in Alkohol; durch $H_2O$ wird es glatt in Säure und Base zerlegt. Es erweicht gegen 160° und schmilzt bei 170° unter Blasenwerfen.

0,2676 g Subst. 0,1351 g AgCl.

$C_{13}H_{14}N_3SCl$ Ber. Cl 12,7. Gef. 12,49.

**Oxydation der beiden Isomeren mit Eisenchlorid.**

Wird die alkoholische Lösung der niedrigschmelzenden Verbindung mit Eisenchlorid versetzt, so wird dieselbe nur rot gefärbt, ohne sich weiter zu verändern. Eine Bildung von Disulfid wurde nicht beobachtet.

Die alkoholische Lösung des hochschmelzenden Isomeren färbte sich auf Zusatz von Eisenchlorid zunächst prachtvoll dunkelblau, wurde dann bald mißfarbig dunkel, bis schließlich bei großem Überschuß des Eisenchlorids eine grünlichgelbe Färbung eintrat. Nun wurde $H_2O$ bis zur beginnenden Trübung hinzu-

[2]) Ber. **34**, 322 (1901).

gefügt. Nach längerem Stehen setzte sich das entstandene Disulfid in glänzenden gelben Nädelchen ab. Das Produkt ist ziemlich schwer löslich in Alkohol mit hellgelber Farbe, die in der Hitze in braunorange übergeht, beim Erkalten aber wieder hellgelb wird. Von Chloroform wird es schwer, von Eisessig ziemlich leicht aufgenommen; in Benzol und Äther ist es fast unlöslich. Schmelzpunkt 231—232° unter Aufschäumen zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Außerdem hat es basische Eigenschaften und wird in Alkohol auf Zusatz von Alkali sofort farblos gelöst, indem das Ausgangsmaterial zurückgebildet wird

0,1926 g Subst. 26,4 ccm N (13° 736 mm).
$(C_{14}H_{10}ON_3S)_2$. Ber. N 15,67. Gef. 15,68.

**Einwirkung von Jod auf die beiden Isomeren.**

0,4674 g des Körpers vom Schmelzpunkt 139° wurden nach der Vorschrift Reinhardts (l. c.) mit der berechneten Menge (17,38 ccm) $\frac{n}{10}$ Kalilauge übergossen und dann zur klaren Lösung die gleiche Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung gegeben. Es entstand eine gelbgrüne Suspension, aus der sich nach einigen Stunden eine grüne, gallertartige Masse absetzte, die nun filtriert werden konnte. Wenn übrigens die Suspension sofort nach der Zugabe des Jods etwas erwärmt wurde, so wurde sie rasch flockig und konnte dann sofort filtriert werden. Im Filtrat war kein freies Jod nachzuweisen; dagegen enthielt das grüne auf dem Tonteller getrocknete Produkt Jod. Es hatte sich also bei dieser Reaktion kein Disulfid, wie Reinhardt angibt, sondern ein Jodadditionsprodukt gebildet. Die grüne Masse läßt sich

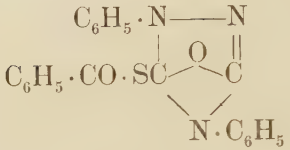
in Chloroform lösen, fällt aber dann als Öl aus, weshalb sie nicht weiter untersucht wurde. In obigem Filtrate wurde unverändertes Ausgangsmaterial nachgewiesen.

Bei der analogen Einwirkung von Jod auf das Urazol vom Schmelzpunkt 219° schied sich nach kurzer Zeit aus der gelben Lösung eine orangefarbene amorphe Masse aus, die in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, am leichtesten aber noch aus Eisessig umkristallisiert werden kann. Nach dem Verdünnen mit ziemlich viel $H_2O$ fällt das Produkt in winzigen orangefarbenen Nädelchen aus, die scharf bei 254° schmelzen und viel Jod enthalten; eine Probe, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, gab eine reichliche Abscheidung von Jod. Beim Erwärmen färbte sich das Produkt dunkelbraun, um beim Erkalten wieder die ursprüngliche Farbe anzunehmen. Diese auffallende Erscheinung zeigte auch das oben beschriebene Disulfid, weshalb der hier vorliegende Körper als ein Jodadditionsprodukt dieses Disulfids angesprochen wurde. Für diese Annahme spricht auch die geringe Löslichkeit in den gebräuchlichen Solventien und die Lage des Schmelzpunktes.

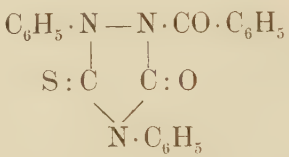
### Benzoylierung der beiden Isomeren.

Wenn das Produkt vom Schmelzpunkt 139° nach der Vorschrift Reinhardts (l. c.) in wenig Pyridin gelöst und unter Zugabe der entsprechenden Menge Wasser mit überschüssigem Benzoylchlorid behandelt wird, dann resultiert ein gelber, flockig ausfallender Körper, der aus Benzol-Petroläther in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 146° kristallinisch erhalten werden

kann. Reinhardt gibt diesem Benzoylderivat die Formel



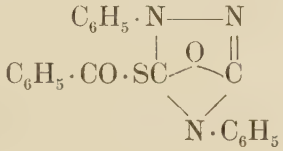
Diese Formel steht aber nicht im Einklang mit der erheblichen Beständigkeit des Körpers, indem derselbe auch in Alkohol auf Zusatz von Alkali unverändert bleibt. Dieses scheinbar anormale Verhalten findet seine Erklärung darin, daß nicht die Reinhardt'sche, sondern folgende Formel die richtige ist (vgl. auch Theoretischer Teil):



Wird das hochschmelzende Isomere in Pyridin mit wenig Wasser gelöst und mit überschüssigem Benzoylchlorid durchgeschüttelt, so scheidet sich ein zähflüssiges gelbes Öl ab, das Reinhardt aus Benzol und Gasolin umkristallisierte und dessen Schmelzpunkt er bei 176° fand. Ich brachte nun zunächst das gelbe Öl durch Behandeln mit lauwarmem Wasser zur Kristallisation. Dann löste ich es in Benzol und fällte es durch Zugabe des gleichen Volumens Alkohol in feinen verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunkt 187 bis 188° aus. Reinhardt hatte also offenbar nicht das reine Produkt in Händen.

0,1738 g Subst. 17,3 ccm (13° 736 mm).
$C_{21}H_{15}O_2N_3S$ Ber. N 11,27. Gef. 11,38.

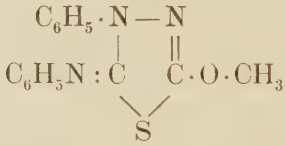
Suspendiert man die Benzoylverbindung in Alkohol und fügt einige Tropfen Natronlauge hinzu, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit Lösung ein, indem Verseifung zum Ausgangsmaterial erfolgt. Daraus geht hervor, daß die Benzoylgruppe am Schwefel sitzen muß, entsprechend der Formel



**Methylierung der beiden Isomeren.**

Bei der Methylierung der niedrigschmelzenden Verbindung hatte Reinhardt immer nur ein gelbes, nicht kristallisierendes Öl erhalten. Bei meinen Versuchen ging ich zunächst wie Reinhardt vom Silbersalz aus, das ich nach den Angaben R.s darstellte. Das reine Produkt vom Schmelzpunkt 139° wurde in möglichst wenig Ammoniak gelöst und durch vorsichtigen Zusatz der berechneten Menge Silbernitrat das Silbersalz als weiße, schwammige Masse ausgefällt. Nach dem Absaugen wurde es mit wenig Methylalkohol gewaschen, die noch feuchte Masse in Methylalkohol suspendiert und die berechnete Menge Jodmethyl zugegeben. Nach mehrstündigem Stehen oder nach kurzem Schütteln auf der Maschine war die Reaktion beendet. Nun wurde von dem entstandenen Jodsilber abfiltriert und die alkoholische Lösung in einer Schale der Abdunstung überlassen. Das Jodsilber wurde mehrere Male mit Äther ausgezogen und die gelbgefärbte ätherische Lösung ebenfalls zum Verdunsten gebracht. Auf diese Weise erhielt ich neben

einer reichlichen Menge des oben erwähnten gelben Öles auch schöne weiße lanzettenförmige Kristalle, die vom Öl leicht durch Digerieren mit Alkohol getrennt werden konnten, indem dabei das Öl leicht in Lösung ging. Die zurückbleibenden Kristalle besitzen, aus gewöhnlichem Alkohol umkristallisiert, in reinem Zustande den Schmelzpunkt 92°; sie sind leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien. Eine Abspaltung von Methylmerkaptan konnte nicht bewirkt werden, dagegen konnte durch Erhitzen des Äthers mit Jodwasserstoffsäure im Zeiselschen Apparat ein Niederschlag von Jodsilber und Schwefel konstatiert werden, was für die Stellung der Methylgruppe am Sauerstoff spricht gemäß folgender Formel



0,2281 g Subst. 31,4 ccm (25° 739 mm).
$C_{15}H_{13}ON_3S$ Ber. N 14,84. Gef. 14,92.

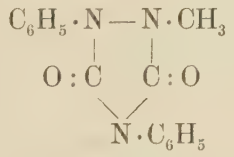
Der Methyläther besitzt basische Eigenschaften, indem er in absolutem Äther gelöst beim Einleiten von HCl einen weißen Niederschlag des salzsauren Salzes gibt.

Das gelbe Öl konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Es löst sich sehr leicht in absolutem Alkohol, etwas weniger leicht in Äther und gibt merkwürdigerweise mit Alkali Geruch nach Merkaptan (siehe Einleitung).

Dieselben Produkte wie aus dem Silbersalz und Jodmethyl erhielt ich auch bei der Einwirkung von

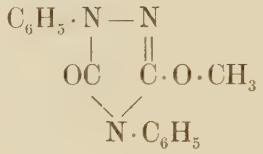
Dimethylsulfat auf das Natriumsalz oder die freie Säure. Dies letztere Verfahren führte am besten zum Ziele. 10 g der niedrigschmelzenden Verbindung wurden mit Dimethylsulfat übergossen und über Nacht stehen lassen. Nun wurde das überschüssige Dimethylsulfat durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge zerstört und die gebildeten Methylverbindungen mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels erhielt ich etwa 3 g des Körpers vom Schmelzpunkt 92° neben einer reichlichen Menge des gelben Öles.

Bei der analogen Einwirkung von Dimethylsulfat auf das hochschmelzende Isomere vom Schmelzpunkt 219° erhielt ich nach der Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats, wobei starker Geruch nach Merkaptan auftrat, eine Kristallmasse, die abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Zunächst fielen weiße glasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 134° aus, die sich als schwefelfrei erwiesen, und ich erkannte, daß ich ebenso wie Reinhardt den Methyläther des Diphenylurazols von der Formel



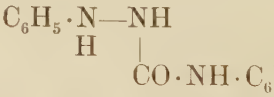
vor mir hatte. Auffallenderweise erhielt ich jedoch aus der Mutterlauge noch eine zweite, ebenfalls schwefelfreie, in Alkohol sehr leicht lösliche Verbindung, die in weißen Nadeln auskristallisierte und deren Schmelzpunkt bei 110—111° lag. Wegen der geringen Menge wurde sie nicht weiter untersucht;

möglicherweise stellt sie den isomeren Äther des Diphenylurazols dar:



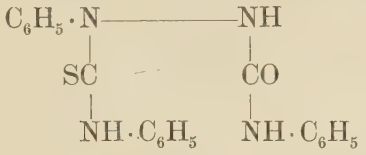
**Einwirkung von Anilin auf das labile Isomere vom Schmelzpunkt 139°.**

Wurde dieser Körper mit der bimolekularen Menge Anilin übergossen und im Wasserbad auf 100° erhitzt, so trat alsbald Lösung ein. Zugleich konnte eine ganz geringe $H_2S$-Entwicklung beobachtet werden. Nach 1—2 Stunden wurde die zähflüssige Masse aus wenig Alkohol umkristallisiert und dabei glänzende Kristallblättchen vom unscharfen Schmelzpunkt 136° bis 138° erhalten. Die nähere Untersuchung ergab, daß dieses Produkt nicht einheitlich war. Nun wurde in heißem Benzol gelöst, aus welchem beim Erkalten ein weißes Produkt in schönen Nadeln ausfiel. Es schmolz scharf bei 177°, enthielt keinen Schwefel und konnte mit *β*-Diphenylsemikarbazid



identifiziert werden. Nun wurde die Benzolmutterlauge eingedampft und ein zweiter Körper isoliert, der in glänzenden Blättchen kristallisierte und nach wiederholtem Umkristallisieren den scharfen Schmelzpunkt 153° zeigte. Es war nichts anderes als Thiokarbanilid. Aus der Bildung der genannten Reaktionsprodukte geht also hervor, daß das Anilin eine

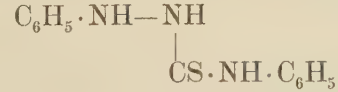
glatte Aufspaltung der labilen Verbindung bewirkt, so zwar, daß zunächst ein Diharnstoff der Formel



entsteht, der dann unter Bildung von $\beta$-Diphenylsemikarbazid Phenylsenföl abspaltet, welches sofort mit einem zweiten Molekül Anilin unter Bildung von Thiokarbanilid zusammentritt.

### Einwirkung von Phenylhydrazin auf das labile Produkt vom Schmelzpunkt 139°.

Das Produkt 139° wurde mit der berechneten bimolekularen Menge Phenylhydrazin übergossen und im Wasserbad bei 100° erwärmt. Es trat sofort Lösung ein und unter schwacher $H_2S$-Entwicklung erstarrte diese Lösung im Verlauf von 15 Minuten. Nach dieser Zeit war die Aufspaltung vollendet. Nun wurde der Kristallkuchen in wenig Alkohol gelöst, und es kristallisierten beim Erkalten schön ausgebildete weiße Nadeln aus, die bei 177° unter Aufschäumen zu einer gelben Flüssigkeit schmolzen und Schwefel enthielten. Das Produkt mußte $\beta$-Diphenylthiosemikarbazid



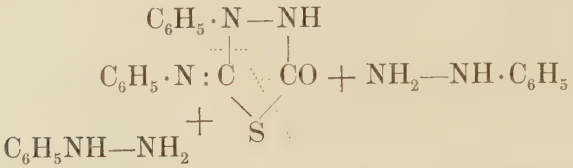
sein, was auch durch die Analyse bestätigt wurde

0,1537 g Subts. 23,6 ccm (17° 739 mm).

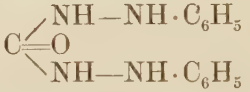
$C_{13}H_{13}N_3S$ Ber. N 17,28. Gef. 17,24.

Wenn nun Phenylhydrazin eine dem Anilin analoge Aufspaltung bewirkt hatte, dann war dieses Semikarbazid

durch Einwirkung des abgespaltenen Senföls auf Phenylhydrazin entstanden



und es mußte sich in analoger Weise ein zweiter Körper gebildet haben, der mit dem Diphenylkarbazid

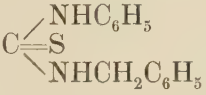


identisch sein mußte. Um dies zu kontrollieren, wurde nach dem Absaugen des entstandenen Semikarbazids die Mutterlauge mit Wasserdampf zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins behandelt. Nach dem Abkühlen wurde die Kristallmasse abgesaugt und aus heißem Benzol umkristallisiert. Durch fraktionierte Kristallisation wurde neben Diphenylthiosemikarbazid auch ein Körper isoliert, der die dem Diphenylkarbazid eigentümliche Rotfärbung durch alkoholisches Kali zeigte, dessen Schmelzpunkt aber nicht bei 164°, wie die Literatur angibt, sondern bei 157° gefunden wurde. Dieser Schmelzpunkt blieb auch nach nochmaligem Umkristallisieren erhalten.

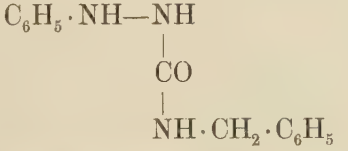
### Einwirkung von Benzylamin auf die labile Verbindung vom Schmelzpunkt 139°.

Dieselbe Aufspaltung wie durch Anilin und Phenylhydrazin wurde auch durch Benzylamin bewirkt. In analoger Weise wurde der Körper 139° mit der zweifach berechneten Menge Benzylamin im Wasserbad

erwärmt. Unter schwacher $H_2S$-Entwicklung trat Lösung ein. Nach $^3/_4$ Stunden wurde das Reaktionsgemisch aus wenig heißem Alkohol umkristallisiert und dabei ein Produkt vom Schmelzpunkt 144° erhalten. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 153°. Der nun reine Körper wurde mit Phenyl-benzyl-thioharnstoff



identifiziert. Durch Verdünnen der ersten Mutterlauge mit Wasser erhielt ich einen zweiten Körper vom Schmelzpunkt 118°, der in weißen Blättchen ausfiel, aber trotz nochmaligen Umkristallisierens nicht einheitlich erhalten werden konnte, weshalb er vorläufig nicht weiter untersucht wurde. Vermutlich repräsentierte er das $\beta$-2-phenyl-4-benzylsemikarbazid von der Formel



Merkwürdigerweise reagiert Ammoniak nicht in derselben Weise wie die vorstehenden Basen, indem durch längere Einwirkung des Ammoniaks auf den Körper 139° in der Kälte wie auch bei 100° im Druckrohr nur eine Umlagerung der labilen in die stabile Form vom Schmelzpunkt 219° erzielt wurde.

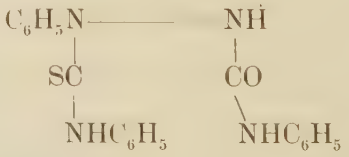
### $\alpha$-Diphenylthiosemikarbazid und Phenylcyanat.

$\alpha$-Diphenylthiosemikarbazid wurde in kaltem Azeton gelöst und mit der berechneten monomolekularen Menge

Phenylcyanat versetzt. Nachdem Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt, schied sich eine weiße Kristallmasse ab, die bei 150—151° schmolz. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus kaltem Azeton lag der Schmelzpunkt bei 152°.

In besserer Ausbeute erhielt ich den gleichen Körper auf folgende Weise:

3 g α-Diphenylthiosemikarbazid wurden in heißem Benzol gelöst und diese Lösung bis zur beginnenden Kristallisation abgekühlt. Dann wurde 1,5 g Phenylcyanat zugegeben und noch etwas im Wasserbad erwärmt. Nach einigen Stunden hatte sich die Flüssigkeit in einen weißen Kristallbrei verwandelt. Dieser wurde abgesaugt und aus kaltem Azeton umkristallisiert. Schmelzpunkt 152° Ausbeute 4 g. Aus der Benzolmutterlauge fiel nach längerem Stehen eine weitere Menge eines weißen Körpers aus, der nun aber merkwürdigerweise den Schmelzpunkt 162° hatte und diesen auch nach dem Umkristallisieren aus Azeton beibehielt. Denselben Körper vom Schmelzpunkt 162° erhielt ich auch beim Umkristallisieren des oben erwähnten Produktes vom Schmelzpunkt 152° aus heißem Alkohol. Es scheint, als ob dasselbe unter dem Einfluß von Alkohol leicht eine intramolekulare Umwandlung erfahren würde. Über dieses merkwürdige Verhalten des Diharnstoffes konnte ich vorläufig keine Klarheit erlangen, da die Analysen nicht mit einem Körper der vermuteten Konstitution



übereinstimmten.

**1. Körper vom Schmelzpunkt 162°.**

a) 0,1620 g Subst. gaben 22,1 ccm N (17° 731 mm).
$C_{20}H_{18}ON_4S$ Ber. N 15,47. Gef. 15,13.
b) 0,1177 g Subst. gaben 15,6 ccm N (14° 740 mm).
Gef. 15,11.

**2. Körper vom Schmelzpunkt 152°.**

a) 0,1946 g Subst. gaben 25,6 ccm N (14° 734 mm).
$C_{20}H_{18}ON_4S$ Ber. N 15,47. Gef. 14,86.
b) 0,1708 g Subst. gaben 22,25 ccm N (16° 739 mm).
Gef. 14,68.

Die Annahme, daß etwa 2 Moleküle Phenylcyanat in Reaktion getreten seien, wurde durch die folgenden Schwefelanalysen entkräftet:

Körper vom Schmelzpunkt 152°

0,1850 g Subst. 0,112 g $BaSO_4$.
$C_{20}H_{18}ON_4S$ Ber. 1 Molek. Cyanat: 8,84. Gef. 8,29.
2 „ „ : 6,82.

Körper vom Schmelzpunkt 162°

0,139 g Subst. 0,0867 g $BaSO_4$.
$C_{20}H_{18}ON_4S$ Ber. 1 Molek. Cyanat: 8,84. Gef. 8,56.
2 „ „ : 6,82.

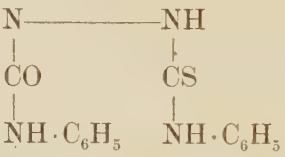
Daß bei diesem Diharnsteff der Senfölrest am $\alpha$-Stickstoff sitzen muß, geht daraus hervor, daß beim Kochen in Eisessig oder alkoholischer Lösung Phenylsenföl abgespalten wird und $\beta$-Diphenylsemikarbazid resultiert.

**$\beta$-Diphenylthiosemikarbazid und Phenylcyanat.**

$\beta$-Diphenylthiosemikarbazid wurde in heißem Benzol gelöst und nach Zugabe der berechneten

Menge Phenylcyanat etwa 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten schied sich das Reaktionsprodukt in weißen, feinen Nädelchen ab. Diese wurden aus siedendem absolutem Alkohol umkristallisiert. Feine weiße verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 178—179°, welche sich schwer in Alkohol und Benzol, leicht dagegen in heißem Azeton und Eisessig lösen.

Es wurde nun vermutet, daß dieser Körper mit dem von Busch und Frey[1]) aus α-Diphenylsemikarbazid und Phenylsenföl erhaltenen 1-Karbanilido-1,4-diphenylthiosemikarbazid von der Formel



identisch wäre. Die Eigenschaften stimmen überein bis auf den Schmelzpunkt, den Frey bei 170° festgelegt hat. Als ich nun eine Probe des Freischen Körpers durch öfteres Umkristallisieren rein darstellte, zeigte auch diesen Körper den übereinstimmenden Schmelzpunkt 179°. Auch gab eine zusammengeriebene Probe der beiden Verbindungen keine Schmelzpunktserniedrigung (Mischprobe).

0,1631 g Subst. gaben 22,2 ccm N (15° 742 mm).

$C_{20}H_{18}ON_4S$ Ber. N 15,47. Gef. 15,48.

Durch Kochen in Alkohol und Eisessig konnte bei dieser Verbindung kein Phenylsenföl abgespalten werden. Es scheint also der Senfölrest am β-Stickstoff fester zu haften als am α-Stickstoff.

Der Cyanatrest zeigt ebenfalls kein labiles Verhalten.

---

[1]) Ber. 36, 1368 (1903).

Eine Probe dieses Diharnstoffs, aus heißem Alkohol umkristallisiert, ergab keine Schmelzpunktsveränderung, so daß ich zunächst annahm, es sei diese Veränderung eine Eigentümlichkeit der Diharnstoffe mit dem Senfölrest am α-Stickstoff. Um dies zu kontrollieren, ließ ich — wie im folgenden ausgeführt wird — Phenylcyanat auf analog gebaute α-Thiosemikarbazide einwirken.

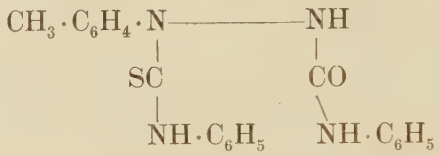
**2-Parabromphenyl-4-phenylsemikarbazid und Phenylcyanat.**

2 g dieses Semikarbazids wurden in Azeton gelöst und mit der monomolekularen Menge Phenylcyanat versetzt. Nach einigen Stunden wurde mit $H_2O$ bis zur Trübung versetzt. Es fiel ein gelbliches Produkt aus, das nach dem Umkristallisieren aus kaltem Azeton den Schmelzpunkt 166° zeigte. Eine Probe wurde nun aus heißem Alkohol umkristallisiert, wobei kurze Zeit gekocht wurde; doch ergab sich dabei keine wesentliche Schmelzpunktserhöhung, indem dieser nur auf 168° gestiegen war.

**2-Orthotolyl-4-phenylthiosemikarbazid und Phenylcyanat.**

Das Semikarbazid wurde nach der Methode von Busch (l. c.) durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Orthotolylhydrazin in kalter alkoholischer Lösung unter Zusatz von Eisessig dargestellt. Es wurde in warmem Benzol gelöst und mit der berechneten Menge Phenylcyanat versetzt. Nach kurzer Zeit wurde die entstandene Kristallmasse abgesaugt und aus kaltem Azeton umkristallisiert. Schmelzpunkt = 180°. Weiße

feine Nadeln, die sich in Azeton ziemlich leicht, in Benzol und Alkohol ziemlich schwer lösen. Nach einstündigem Kochen in Alkohol war der Schmelzpunkt bei 181°, weshalb keine Veränderung des Produktes eingetreten sein konnte. Beim Erwärmen mit Eisessig entstand Geruch nach Phenylsenföl, was nach folgender Konstitutionsformel auch zu erwarten war:



0,1793 g Subst. lieferten 24,4 ccm N (17° 718 mm).
$C_{21}H_{18}ON_4S$ Ber. N 14,89. Gef. 14,83.

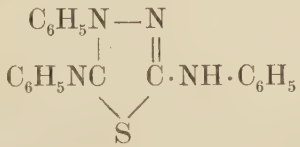
**2-Paratolyl-4-phenyl-thiosemikarbazid und Phenylcyanat.**

In analoger Weise wie das Orthotolylsemikarbazid wurde auch dieses Paratolylsemikarbazid dargestellt und mit der monomolekularen Menge Cyanat in warmem Benzol versetzt. Die resultierende weiße Kristallmasse zeigte nach dem Umkristallisieren aus kaltem Azeton den Schmelzpunkt 173°. Auch hier blieb das Kochen in Alkohol ohne Einfluß auf den Schmelzpunkt, indem dieser nur auf 174° stieg. Das Produkt kristallisiert in feinen weißen Nadeln und ist in Benzol und Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter in Eisessig und Azeton. Auch hier trat beim Erhitzen in Eisessig Geruch nach Phenylsenföl auf.

0,1878 g Subst. 25,5 ccm N (14,5° 715 mm)
$C_{21}H_{18}ON_4S$ Ber. N 14,89. Gef. 14,89.

**α-Diphenylthiosemikarbazid und Phenylsenföl.**

α-Diphenylthiosemikarbazid wurde mit der berechneten Menge Phenylsenföl versetzt und im Wasserbad eine Stunde lang erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert. Zunächst fielen in der Hauptmenge weiße Nadeln aus vom Schmelzpunkt 177° (unter Aufschäumen zu einer gelben Flüssigkeit), wodurch sie als β-Diphenylthiosemikarbazid erkannt wurden. Außerdem konnte nur eine geringe Menge eines Körpers vom Schmelzpunkt 140° (unrein) isoliert werden. Da bei der Reaktion im Wasserbad ganz schwache $H_2S$-Entwicklung konstatiert worden war, so wurde vermutet, daß Phenylsenföl unter Ringbildung addiert worden sei und zwar an das β-Semikarbazid. Um nun die Ausbeute zu verbessern, wurde eine neue Menge von α-Diphenylthiosemikarbazid mit überschüssigem Senföl im Schwefelsäurebad auf 140° erhitzt. Sofort trat stürmische $H_2S$-Entwicklung ein und in kürzester Zeit zeigte das Aufhören der Gasentwicklung die Beendigung der Reaktion an. Es ergab sich nun, daß alles Semikarbazid in einen Körper umgewandelt worden war, der aus heißem Alkohol in weißen abgeplatteten Nadeln vom Schmelzpunkt 156° kristallisierte. Dieser Körper erwies sich als indentisch mit dem zuerst von Freund (l. c.) aus β-Diphenylthiosemikarbazid und Isocyanphenylchlorid dargestellten Phenyl-anilidothiobiazolonanil von der Formel

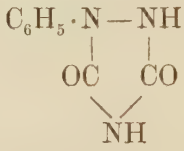


und dem Schmelzpunkt 156°.

Ich erhielt naturgemäß denselben Körper auch bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf $\beta$-Diphenylthiosemikarbazid.

**Einwirkung von Anilin auf Monophenylurazol.**

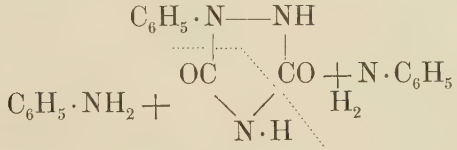
Eine Probe des Monophenylurazols von der Formel



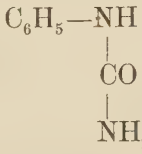
und dem Schmelzpunkt 262° wurde mit der bimolekularen Menge Anilin 6 Stunden im Wasserbad bei 100° erhitzt. Trotz dieser langen Einwirkung des Anilins zeigte sich das Ausgangsmaterial fast gänzlich unversehrt. Deshalb wurde eine neue Probe im Schwefelsäurebad bis gegen 140° erhitzt. Dabei beobachtete ich eine ganz geringe Gasentwicklung. Aber auch diesmal konnte das Urazol in der Hauptmenge wieder zurückerhalten werden, nachdem das Anilin durch Wasserdampf abgetrieben worden war. Nach dem Abfiltrieren kristallisierte aus der heißen wässerigen Lösung ganz wenig eines weißen Körpers vom Schmelzpunkt 204° aus, der seiner geringen Menge wegen nicht weiter untersucht wurde.

Nun wurde 1 g des Urazols mit 1 g Anilin im Schwefelsäurebad über 150° erhitzt und die Temperatur, da die Gasentwicklung immer noch sehr gering war, gleich auf 200—220° gesteigert und so lange bei diesem Punkte erhalten, bis die nunmehr kräftige Gasentwicklung aufgehört hatte. Das entwickelte Gas bestand aus Kohlensäure und Ammoniak. Nach dem Abkühlen wurde der feste Kristallkuchen

aus wenig Alkohol umkristallisiert, und ich erhielt so etwa 0,5 g eines weißen Körpers, den ich mit Diphenylharnstoff vom Schmelzpunkt 235° identifizieren konnte. Aus der Mutterlauge fiel über Nacht etwa 0,2—0,3 einer gelblichen Kristallmasse aus, die aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 176° unter schwacher Gasentwicklung hatte und als $\beta$-Diphenylsemikarbazid erkannt wurde. Das Urazol war also in folgender Weise gespalten worden



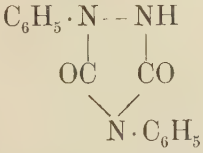
Die oben konstatierte Gasentwicklung ist wohl darauf zurückzuführen, daß der intermediär gebildete Monophenylharnstoff



sich durch die hohe Temperatur unter Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak in Diphenylharnstoff umgelagert hatte.

### Diphenylurazol und Anilin.

Eine Probe des Diphenylurazols von der Formel

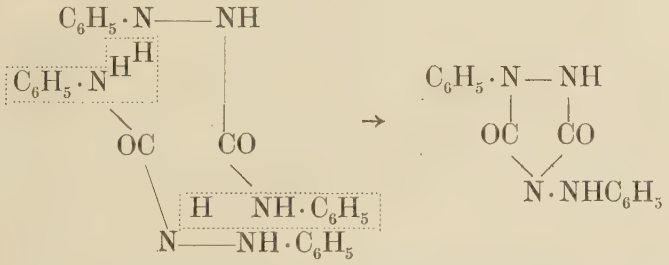


und dem Schmelzpunkt 163° wurde mit der bimolekularen Menge Anilin zusammengegeben. In der Kälte

trat keine sichtbare Reaktion ein, weshalb langsam im Wasserbad erwärmt wurde. Bei 30—40° erstarrte das Reaktionsgemisch, doch zeigte eine Probe, daß nur Salzbildung eingetreten sein konnte. Eine Spaltung trat erst beim Erhitzen im Schwefelsäurebad auf 130—140° in geringem Umfange ein. Nun wurde $^3/_4$ Stunden bei 160° erhitzt und das Reaktionsgemisch mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt; dabei mußte das saure Diphenylurazol in Lösung gehen, während ja die erwarteten Spaltungsprodukte ungelöst bleiben mußten. Tatsächlich zeigte sich die alkalische Flüssigkeit durch Spuren eines nicht saueren Körpers getrübt. Deshalb wurde bei einer neuen Probe gleich auf 200° etwa 10 Minuten erhitzt, und nun blieb in der Natronlauge eine faßbare Menge eines Körpers, der aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 135° hatte und mit Diphenylharnstoff identifiziert wurde. Das zweite Spaltungsprodukt, nämlich β-Diphenylsemikarbazid konnte zunächst nicht isoliert werden. Da vermutet wurde, daß es sich bei der hohen Temperatur schon zersetzt haben konnte, so wurde eine neue Probe des Urazols 6 Stunden bei 170° erhitzt. Nach dem Ausschütteln mit Natronlauge blieb etwa 0,5 g eines weißen Produktes zurück, das in heißem Alkohol gelöst wurde. Beim Abkühlen kristallisierte zunächst reiner Diphenylharnstoff und bei weiterem Einengen der Mutterlauge ein Körper vom Schmelzpunkt 169° aus, der nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 176° (scharf) zeigte und als β-Diphenylsemikarbazid erkannt wurde, in dem eine Probe mit reinem Semikarbazid zusammengerieben keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

### β-Diphenylsemikarbazid beim Erhitzen.

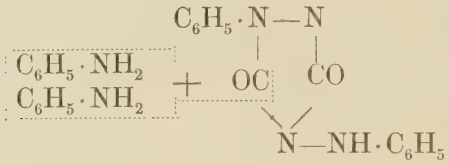
Vorstehender Versuch führte mich dazu, zu prüfen, welche Veränderung dieses Semikarbazid beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt erleidet. Zu diesem Zweck wurde eine Probe kurze Zeit im Schmelzfluß (bei ca. 179—180°) erhalten. Sofort machte sich Geruch nach Ammoniak bemerkbar und es konnte Anilin durch die Chlorkalkprobe nachgewiesen werden. Da die Reaktion aber nur sehr träge verlief, so wurde 1 g des Semikarbazids 1 Stunde lang auf 220° erhitzt. Nun wurde die Masse in wenig Alkohol gelöst, dann vorsichtig Wasser zugegeben und mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, wobei sofort Rotfärbung eintrat. Die abfiltrierte alkalische Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und dadurch etwa 0,35 g eines gelblichen Produkts ausgefällt, das aus Alkohol umkristallisiert wurde und nun den Schmelzpunkt 263°—264° zeigte. Dieser Schmelzpunkt- sowie die sauere Natur kennzeichneten den Körper als Phenylanilidourazol, das folgendermaßen entstanden sein mußte:



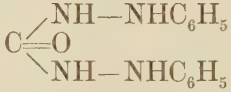
Es waren also 2 Moleküle Semikarbazid unter Austritt von Anilin zusammengetreten.

Der bei dem Ausschütteln mit Natronlauge verbleibende Rückstand (0,27 g) erwies sich nach dem

Umkristallisieren aus Alkohol als Diphenylharnstoff. Dieser war jedenfalls so entstanden, daß bei der hohen Temperatur ein Teil des gebildeten Anilidourazols durch das ausgeschiedene Anilin in folgender Weise gespalten wurde



Dann mußte sich als zweites Spaltungsprodukt Diphenylkarbazid

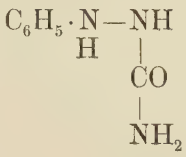


gebildet haben und tatsächlich deutet ja auch die oben erwähnte Rotfärbung im alkoholischen Alkali darauf hin, wenn auch das Karbazid als solches nicht isoliert werden konnte.

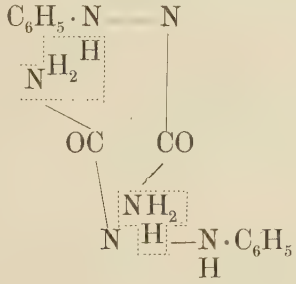
### Monophenylurazol und Phenylhydrazin.

Wurde das Monophenylurazol mit Phenylhydrazin zusammengebracht, so trat beim Erhitzen im Schwefelsäurebad bis 140° keine bemerkenswerte Reaktion ein. Es wurde nun einige Zeit die Temperatur auf 150° erhalten und dann nach dem Abtreiben des Phenylhydrazins mit Wasserdampf konstatiert, daß die Hauptmasse unverändert war. Aus der wässerigen abfiltrierten Lösung konnte nur eine geringe Menge weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 198° isoliert werden, die nicht weiter untersucht wurden. Nun wurde eine neue Probe auf 200° erhitzt. Es trat

lebhafte Ammoniakentwicklung ein. Nachdem diese aufgehört hatte, wurde eine Probe des Reaktionsgemisches mit alkoholischem Alkali versetzt und durch die intensive Rotfärbung konstatiert, daß sich in normaler Weise als eines der Spaltungsproduckte Diphenylkarbazid gebildet hatte. Das als zweites Spaltungsprodukt intermediär entstandene $\beta$-Monophenylsemikarbazid



war analog dem $\beta$-Diphenylsemikarbazid bei der hohen Temperatur unter Ammoniakaustritt



in Anilidourazol übergegangen, das jedenfalls durch Phenylhydrazin sofort weiter zerlegt werde. Ich konnte beim Umkristallisieren der Reaktionsmasse auch Diphenylharnstoff isolieren.

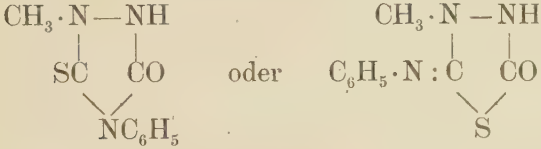
### Diphenylurazol und Phenylhydrazin.

Auch hier zeigte es sich, daß das Urazol erst über 160° in bemerkenswerter Weise angegriffen wurde. Eine Probe wurde auf 200—210° erhitzt selbst

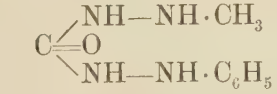
auf die Gefahr hin, daß die erwarteten Spaltungsprodukte sich weiter zersetzt haben könnten. Starke Gasentwicklung, wobei Ammoniak nachgewiesen werden konnte. Nachdem keine Gasblasen mehr zu erkennen waren, wurde die entstandene rotbraune Masse in wenig Alkohol gelöst. Sofort schieden sich weiße Kristalle ab, deren Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 235° lag und die als Diphenylharnstoff erkannt wurden. Die Phenylhydrazin enthaltende Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Alkali ausgeschüttelt. Eine sofort eintretende intensive Rotfärbung deutete auf die Anwesenheit von Diphenylkarbazid hin. Dabei fiel ein rotbraun gefärbtes Produkt aus, daß sich nach der Reinigung ebenfalls als Diphenylharnstoff erwies. Als die alkalische Lösung zur Bindung des Phenylhydrazins mit Salzsäure versetzt wurde, schied sich eine zähe braune Masse ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 157° hatte. Es gab mit alkoholischem Kali Rotfärbung und war also Diphenylkarbazid.

β-Diphenylsemikarbazid als zweites Spaltungsprodukt konnte naturgemäß nicht isoliert werden, denn die hohe Temperatur hatte es in Anilidourazol, wie schon oben gezeigt, umgewandelt und war dann sofort entweder von dem ausgeschiedenen Anilin oder dem überschüssigen Phenylhydrazin zersetzt worden, wobei der oben isolierte Harnstoff gebildet worden war in derselben Weise wie bei dem vorausgehenden Versuch.

**Einwirkung von Phenylhydrazin auf Methylphenylthiourazol**



vom Schmelzpunkt 163° aus α-Methylphenylthiosemibarbazid + $COCl_2$. Da diese Verbindung eine unserem niedrigschmelzenden Körper vom Schmelzpunkt 139° analoge Konstitution besitzen muß, so muß es auch im Gegensatz zu den im Vorausgehenden behandelten Urazolen durch die Aminbasen schon bei niedriger Temperatur gespalten werden. Zur Kontrolle ließ ich Phenylhydrazin einwirken und es zeigte sich, daß im siedenden Wasserbad bereits nach 15 Minuten unter schwacher $H_2S$-Entwicklung Lösung eingetreten war. Nun wurde mit wenig Alkohol versetzt und die sich abscheidende Kristallmasse abgesaugt. Aus Alkohol kristallisierte sie in weißen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 177—178°, die mit β-Diphenylthiosemikarbazid identifiziert wurden. Also war bereits bei Wasserbadtemperatur in glatter Weise die Aufspaltung bewirkt worden. Das zweite Spaltungsprodukt mußte Methyl-phenyl-karbazid sein.

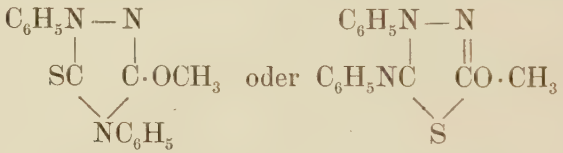


Doch konnte ich es nicht kristallinisch fassen, indem nach dem Abtreiben des Phenylhydrazins mit Wasserdampf nur ein gelbes, mit Spuren von Phenylhydrazin verunreinigtes Öl zurückblieb, das genau wie Diphenylkarbazid eine Rotfärbung in alkoholischem Alkali ergab.

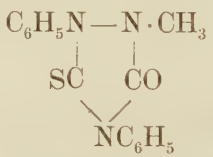
Bei dieser Gelegenheit wurde auch konstatiert, daß der hier als Methyl-anilidothiobiazolon angesprochene Körper (geradeso wie unsere fragliche Verbindung vom Schmelzpunkt 139°) von seinem bei 212° schmelzenden Isomeren auf Grund der verschiedenen Azidität getrennt werden kann. Natriumazetat löst nämlich den Körper 212°, nicht aber das niedrigschmelzende Isomere.

**Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Methylverbindung vom Schmelzpunkt 92°,**

erhalten durch Methylierung der niedrigschmelzenden Verbindung vom Schmelzpunkt 139°. Ihm sollte nach seinem Verhalten gegen J die Formel



zukommen, jedoch ist auch



aus dem eingangs gegebenen Grunde nicht ausgeschlossen.

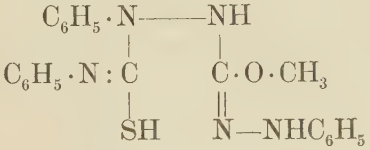
Eine Probe dieser Verbindung wurde mit der berechneten bimolekularen Menge Phenylhydrazin im siedenden Wasserbad zusammengebracht. Zunächst trat klare Lösung ein, die sich jedoch bald trübte und im Verlauf von 10 Minuten erstarrte. Nun wurde die weiße Kristallmasse aus Alkohol umkristallisiert und

so weiße zu Büscheln vereinigte Nädelchen vom Schmelzpunkt 187° erhalten. Sie sind schwer löslich in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Benzol.

0,1816 g Subst. 28,9 ccm N (19° 740 mm).
$C_{21}H_{21}ON_5S$ Ber. N 17,9. Gef. 17,71.

0,1888 g Subst. 0,1135 g $BaSO_4$
$C_{21}H_{21}ON_5S$ Ber. S 8,18. Gef. 8,23.

Wie aus diesen beiden Analysen hervorgeht, hat sich bei der Reaktion ein Molekül Phenylhydrazin addiert und es wurde deshalb dem Reaktionsprodukt die Formel



zugeschrieben. Nun wurde vermutet, daß ein derartiger Körper sauere Natur besitzen müsse. Um dies zu kontrollieren, löste ich eine Probe in Alkohol und fügte einige Tropfen Natronlauge hinzu. Beim Verdünnen mit viel Wasser erfolgte keine Trübung, weshalb tatsächlich Salzbildung eingetreten sein mußte. Auf Zusatz von Säure schied sich der unveränderte Körper vom Schmelzpunkt 187° wieder ab.

Wurde dieser Körper in Alkali gelöst und wenig Jodmethyl zugegeben, so bildete sich ein am Schwefel methyliertes Produkt, wie aus der Merkaptanabspaltung beim Kochen mit Alkali und nachfolgendem vorsichtigen Ansäuern mit konzentrierter Schwefelsäure hervorging.

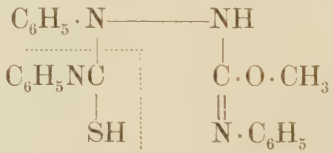
Durch Oxydation mit HgO in Alkohol konnte kein Azo-Körper erhalten werden.

Alle diese Tatsachen stehen also gut im Einklang mit obiger Konstitutionsformel.

Ganz ähnliche Eigenschaften zeigte das bei der

**Einwirkung von Anilin auf den Methyläther vom Schmelzpunkt 92°**

entstandene Produkt. Die Addition vollzog sich ebenfalls im siedenden Wasserbad im Verlauf einer Stunde. Nach dem Umkristallisieren des Reaktionsproduktes (des Rohproduktes) aus Alkohol zeigten die weißen Nadeln den unscharfen Schmelzpunkt 130—135° (zu einer gelben Flüssigkeit). Deshalb wurde eine größere Menge im Reagenzglas in Schwefelsäure erhitzt. Bei 130—135° verflüssigten sich die Kristalle unter Abscheidung von Phenylsenföl, was im Einklang steht mit der angenommenen Diharnstoffformel



Nach dem Lösen der Reaktionsflüssigkeit in Alkohol kristallisierte bei vorsichtigem Wasserzusatz weiße Kristalle aus vom unscharfen Schmelzpunkt 196°, die vorläufig nicht weiter untersucht wurden.

Es ergab sich nun die Frage, ob ein analoger Methyläther eines wirklichen Urazols auch diese merkwürdige Reaktionsfähigkeit gegen Basen zeigt. Ich studierte deshalb die

**Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Methylverbindung des Diphenylurazols.**

Diese Methylverbindung erhielt ich in reichlicher Menge bei der Methylierung des Körpers vom Schmelz-

punkt 219° (bereits oben erwähnt). Eine Probe wurde nun mit Phenylhydrazin übergossen und blieb über Nacht stehen. Da nun keine Reaktion eingetreten war, wurde das Reaktionsgemisch allmählich auf 100° erwärmt und etwa $^3/_4$ Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Dabei zeigte sich ganz schwache Gasentwicklung ($NH_3$). Nun wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert und durch den Schmelzpunkt von 135° festgestellt, daß Phenylhydrazin nicht eingewirkt hatte.

**Salzsaures Salz des niedrigschmelzenden Isomeren vom Schmelzpunkt 139°.**

Der Körper 139° wurde in Chloroform gelöst und gasförmige Salzsäure gut getrocknet eingeleitet. Sofort erfolgte die Abscheidung eines weißen Körpers, der aus Alkohol umkristallisiert Chlorreaktion gab. Der Schmelzpunkt lag bei langsamem Erhitzen bei 219—220°. Wurde die Substanz aber in Schwefelsäure von der Temperatur 160—180° gebracht, so wurde sie momentan weich, um nach kurzem Aufschäumen wieder zu erstarren und nun erst bei 220° zu schmelzen. Sie hatte also die ganze Salzsäure abgegeben und sich dabei in das Urazol vom Schmelzpunkt 219° umgelagert.

0,1826 g Subst. 0,0879 g AgCl.

$C_{14}H_{12}ON_3ClS$ Ber. 11,62 Cl. Gef. 11.9.

Die basische Natur der fraglichen Verbindung vom Schmelzpunkt 139° zeigt sich besonders deutlich in ihrem Methyläther vom Schmelzpunkt 92°, in Chloroform gelöst, liefert es beim Einleiten von Salzsäure einen weißen kristallisierten Niederschlag.

Dagegen konnte weder bei dem hochschmelzenden Isomeren vom Schmelpunkt 219° noch bei sonst einem

typischen Urazol oder deren Methylierungsprodukten basische Natur nachgewiesen werden.

### Einwirkung von Ammoniak auf den Körper vom Schmelzpunkt 139°.

Wurde dieser Körper in ammoniakalischer Lösung längere Zeit stehen gelassen, dann das Ammoniak weggekocht, so zeigte sich, daß nur das Isomere vom Schmelzpunkt 219° gebildet worden war. Zu demselben Resultat gelangte ich, als ich eine Probe mit $NH_3$ im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzte.

### Einwirkung von Ammoniak auf das salzsaure Salz des Körpers vom Schmelzpunkt 139°.

Das salzsaure Salz wurde mit alkoholischem Ammoniak übergossen. Es trat sofort Lösung und dann Abscheidung eines weißen Produktes ein, das als Chlorammonium erkannt wurde. Nun wurde die vierfache Menge Wasser zugesetzt und die klare Lösung mit Essigsäure angesäuert. Es kristallisierten weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 139° aus, die beim Schmelzen wieder fest wurden und dabei in das Isomere vom Schmelzpunkt 219° übergingen. Ammoniak hatte also merkwürdigerweise keine Spaltung herbeigeführt.

### Einwirkung von Phenylhydrazin auf das salzsaure Salz des Körpers 139°.

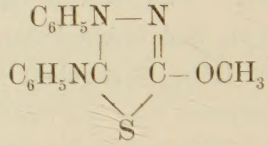
Das salzsaure Salz wurde in absoluten Alkohol eben gelöst und mit der berechneten monomolekularen Menge Phenylhydrazin versetzt. Nach einigen Minuten schieden sich flache Nädelchen ab, die sich als unsere fragliche

Verbindung vom Schmelzpunkt 139° erwiesen. Das Phenylhydrazin hatte also offenbar das ganze Chlor herausgenommen. Nun wurde der Versuch in der Weise abgeändert, daß bimolekulare Mengen Phenylhydrazin in der Kälte zugegeben wurden. Zunächst schwaches Erwärmen, was auf Salzbildung (salzsaures Phenylhydrazin) schließen ließ. Nun wurde schwach erwärmt und nach einiger Zeit mit Wasser und etwas Essigsäure durchgeschüttelt und die zurückbleibende Masse aus Alkohol umkristallisiert. Durch den Schmelzpunkt 219° wurde festgestellt, daß auch hier das ganze Chlor an das Phenylhydrazin gewandert war.

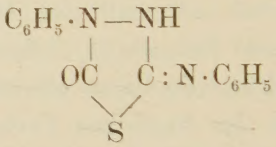
Würde in der fraglichen Verbindung etwa eine Karbonylderivat der Form

$$C_6H_5 \cdot N \cdot N : CO$$
$$\quad\quad\quad

im Ring gebunden und der Methyläther demnach wie folgt konstituiert sein



Damit steht im Einklang, daß das zuerst von Freund (l. c.) dargestellte Phenyl-anilido-thiobiazolon



sich ebenfalls nicht entschwefeln läßt.

---

Vorliegende Arbeit wurde am chemischen Institut der Universität Erlangen im Privatlaboratorium des Herrn Prof. Dr. M. Busch im W.-S. 1909/10 und S.-S. 1910 ausgeführt. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die liebenswürdige Unterstützung sowie für das wohlwollende Interesse, das er meinen Studien jederzeit entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

# Lebenslauf.

Ich, Otto Limpach, wurde geboren am 10. Juli 1886 zu Höchst am Main als Sohn des Apothekers und Chemikers Dr. Leonhard Limpach und der Frau Marie Limpach (geb. Schweitzer). Ich bin protestantisch und besitze die bayerische Staatsangehörigkeit. In den Jahren 1896—1905 besuchte ich das Gymnasium zu Erlangen und bezog nach bestandener Absolutorialprüfung im W.-S. 1905/06 die Universität Erlangen, wo ich mich bis S.-S. 1910 dem Studium der Chemie widmete. Ich bestand am 17. Juni 1908 den ersten, am 19. Mai 1909 den zweiten Teil des Verbandsexamens und am 14. Juli 1910 die Promotionsprüfung.